

Preliminary communication

Insertion photochimique de soufre dans la liaison cobalt-carbone des alcoylcobaloximes

C. GIANNOTTI, C. FONTAINE, B. SEPTE et D. DOUE

Institut de chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91-Gif-sur-Yvette (France)

(Reçu le 24 avril 1972)

SUMMARY

The irradiation with visible light of a methanolic solution of alkylcobaloximes saturated with octacyclic sulfur, S₈, leads to the formation of alkyltetrasulfide cobaloxime and dimeric products.

INTRODUCTION

Les réactions d'insertion dans la liaison métal-carbone sont bien documentées^{1, 2}. À notre connaissance l'insertion de soufre à partir de soufre octacyclique (S₈) n'est pas connue; dans le cadre de l'activation photochimique de la liaison métal-carbone nous avons entrepris cette étude.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'insertion du SO₂ ou du SO₃³⁻⁷. Une seule fixation thermique de soufre à partir de S₈ octacyclique a été décrite sur des complexes organométalliques de l'iridium et du rhodium⁸; elle conduit à la formation d'un complexe π par la fixation de deux atomes de soufre.

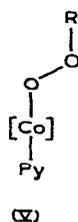
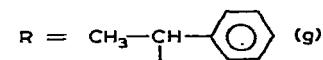
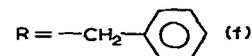
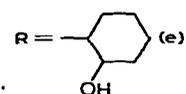
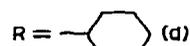
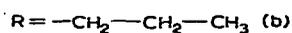
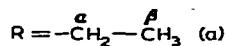
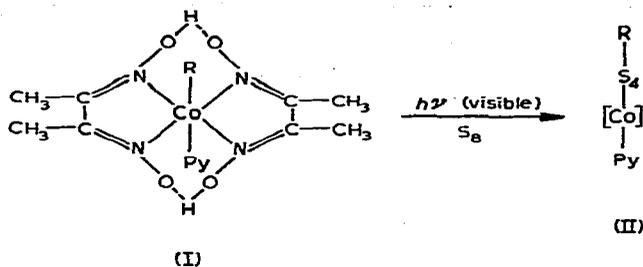
Dans la présente communication nous montrons que l'irradiation par de la lumière visible^{*} d'une solution d'alcoyl(pyridinato)cobaloxime I saturée de S₈ octacyclique conduit à des alcoyltétrasulfure(pyridinato)cobaloximes II.

La détermination de leurs structures résulte de l'étude chimique et spectroscopique décrite ci-dessous.

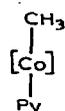
Les analyses centésimales^{**} des produits formés sont en accord avec l'addition de quatre atomes de soufre par molécule de complexe I (Tableau 1).

^{*}Deux lampes à filament de tungstène de 1000 watts.

^{**}Par suite de la sensibilité de ces composés vis à vis de l'oxygène et de la chaleur ces analyses ont été effectuées directement après purification sur des couches minces.



(IV)



(VI)

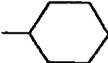
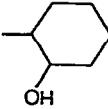
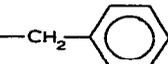
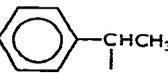
TABLEAU I

ANALYSES DE QUELQUES ALCOYL TETRASULFURE (PYRIDINATO) COBALOXIMES

Composé	Formule brute	Analyse trouvé (calc.) (%)			
		C	H	N	S
IIa	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_4\text{Co} \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	35.29 (35.85)	4.74 (4.92)	13.36 (12.30)	22.14 (22.49)
IIb	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_4\text{Co}$	35.69 (35.62)	5.12 (4.82)	11.64 (12.99)	*
IIc	$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_4\text{Co} \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	40.39 (40.44)	5.45 (5.45)	11.60 (11.21)	19.68 (20.54)
IId	$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_4\text{Co} \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	40.14 (39.43)	5.53 (5.32)	11.76 (11.11)	
VI	$(\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_2\text{Co} \cdot \text{CH}_3\text{OH})_2$	36.47 (36.20)	4.80 (4.95)	14.78 (15.08)	

TABLEAU 2

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES (ppm) DES PROTONS DES ALCOYL(PYRIDINATO)-COBALOXIMES I DES ALCOYL TÉTRASULFURE(PYRIDINATO)COBALOXIMES II, DES ALCOYLDIOXY(PYRIDINATO)COBALOXIMES V ET DES DIMÈRES III ET VI.

<i>R</i>	<i>Composé</i>	H_{α}	H_{β}	H_{γ}	$CH_3(DMG)$
-CH ₂ CH ₃	Ia	1.75 q ^a	0.34 t		2.15 s
	IIa	2.75 q	1.20 t		2.30 s
	Va	3.35 q	0.88 t		2.30 s
-CH ₂ CH ₂ CH ₃	Ib	1.63 t	0.85 m	0.78 t	2.12 s
	IIb	3.00 t	1.80 m	1.05 t	2.32 s
	Vb	3.27 t	1.23 m	0.73 t	2.32 s
-CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	Ic	1.65 t	1.20 m	1.20 m	2.12 s
	IIc	2.90 t	1.70 m	0.95 m	2.20 s
	Vc	3.30 t	1.25 m	1.20 m	2.30 s
	Id	2.35 m	≈1.50 m	≈1.50 m	2.11 s
	IIId	2.95 m	1.80 m	1.35 m	2.30 s
	Vd	3.00 m	≈1.60 m	≈1.19 m	2.28 s
	Ie	2.92 m		1.25 m	2.18 s–2.20 s
	IIe	3.50 m ou 4.15 s	≈2.00 m 3.50 m ou 4.15 m	1.50 m	2.30 m
	Ve	3.30 m ou 3.68 m	≈1.50 m 3.30 m ou 3.68 m	1.25 m	2.18 s–2.20 s
	If	2.85 s		6.96 s	2.00 s
	IIIf	4.20 s		7.15	2.30 s
	Vf	4.30 s		7.20 s	2.22 s
	Ig	3.54 q	0.63 d		1.94 s–2.00 s
	IIg	3.70 q	1.55 d		2.25 s
	Vg	4.22 q	1.25 d		2.14 s–2.23 s
	IIIh	3.45 m	4.50 m	4.50 m	2.27 s
-CH ₂ CH=CHCH ₃	III	2.90 m	1.95 m	1.50 m	
	VI				2.40 s

^aAbréviations: s, singulet; d, doublet; t, triplet, q, quadruplet; m, multiplet; DMG, diméthylglyoxime.

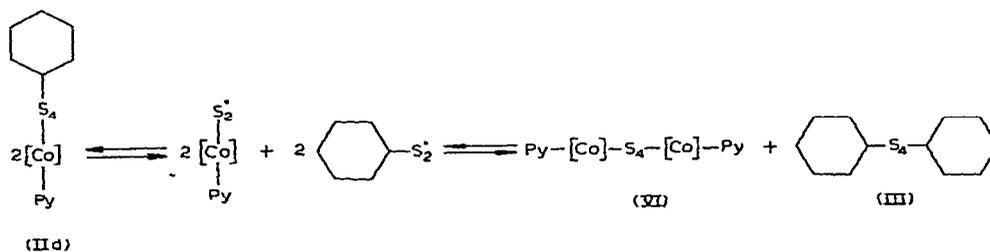
La réduction de II en présence d'un grand excès de NaBH_4 conduit d'une part au tétrasulfure dimère $\text{R-S}_4\text{-R}$, III, caractérisé par son analyse, ses spectres de RMN, IR et de masse et d'autre part à la libération de H_2S , qui en présence d'acétate de plomb donne un précipité noir de sulfure de plomb; si cette réduction est conduite en présence de ICH_3 on isole, en plus de III et H_2S , la méthyl(pyridinato)cobaloxime, identique à un échantillon authentique⁹.

La structure II proposée pour les complexes tétrasulfure est étayée par la comparaison de leurs spectres de RMN à ceux des alcoyl(pyridinato)cobaloximes I d'une part et d'autre part à ceux des alcoyldioxy(pyridinato)cobaloximes correspondantes V¹⁰ (Tableau 2). L'examen de ce tableau montre que les protons H_α du groupement R résonnent à champ plus faible dans les complexes II que ceux des alcoylcobaloximes I. Le déplacement paramagnétique (0.20 à 1.40 ppm) est analogue à celui observé pour les alcoyldioxycobaloximes¹⁰ il est en accord avec l'insertion d'un ou plusieurs atomes de soufre.

Au cours de cette photolyse nous isolons deux autres composés provenant de la décomposition photochimique et thermique des alcoyltétrasulfure(pyridinato)cobaloximes II. D'après leurs spectres de RMN et leurs analyses centésimales nous leur avons attribué des structures de dimères.

Le dimère tétrasulfure VI réduit par le NaBH_4 en présence de ICH_3 conduit à la formation de H_2S et de IV.

L'isolement des composés II d, VI et III au cours de cette photolyse laisse supposer un processus radicalaire comme décrit dans la réaction ci-dessous^{11, 12}.



En effet, au cours de la réaction photochimique on observe cet équilibre; il n'évolue plus quel que soit le temps d'irradiation.

Le composé II d isolé pur conduit thermiquement et photochimiquement aux produits VI et III. Tandis que VI et III mélangés purs en quantité stoechiométrique donnent II d.

À notre connaissance, il n'existe pas d'exemple d'insertion photochimique de soufre à partir de S_8 , dans une liaison métal-carbone, conduisant à un dérivé tétrasulfure relativement stable $\text{M-S}_4\text{-R}$ ou M est le cobalt ou tout autre métal de transition.

REMERCIEMENTS

Nous remercions M. le Professeur E. Lederer pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M.E. Lappert et B. Prokai, *Advan. Organometal. Chem.*, 5 (1967) 225.
- 2 R.F. Heck, *Advances in Chemistry Series, No 49*, Amer. Chem. Soc., 1965, p. 181.
- 3 W. Kitching et C.W. Fong, *Organometal. Chem. Rev. A*, 5 (1970) 281.
- 4 A. Wojcicki, *Accounts Chem. Res.*, 4 (1971) 344.
- 5 J.L. Roustan et C. Charrier, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, 268 (1968) 2113.
- 6 J.Y. Mérour, *C.R. Acad. Sci., Paris Sér. C*, 271 (1970) 1397.
- 7 F. Faraone, L. Silvestro, S. Sergi et R. Pietropaolo, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) C55.
- 8 A.P. Ginsberg et W.E. Lindsell, *Chem. Commun.*, (1971) 232.
- 9 G.N. Schrauzer et R.J. Windgassen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3738.
- 10 C. Giannotti, *7th Intern. Symp. Chem. Natural Products, June 21-27, Riga URSS, (1970)*, Abstr. p. 589; C. Giannotti, A. Gaudemer et C. Fontaine, *Tetrahedron Lett.*, 37 (1970) 3209; K.N.-V.-Duong, C. Fontaine, C. Giannotti et A. Gaudemer, *Tetrahedron Lett.*, 17 (1971) 1187; C. Fontaine, K.N.-V.-Duong, C. Merienne, A. Gaudemer et C. Giannotti, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 167.
- 11 A. Mustafa, *Advan. Photochem.*, 2 (1965) 63.
- 12 B.S.F. Birch, T.V. Cullum et R.H. Dean, *J. Inst. Petr. (London)*, 39 (1953) 206.

J. Organometal. Chem., 39 (1972)